

VU Research Portal

High-resolution and time-resolved absorption and fluorescence studies on proton transfer

de Klerk, J.S.

2009

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

de Klerk, J. S. (2009). *High-resolution and time-resolved absorption and fluorescence studies on proton transfer*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam]. Proefschrift Maken.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

De titel van mijn proefschrift is “hoge resolutie en tijdsopgeloste absorptie en fluorescentie onderzoek aan proton transfer”. Het centrale onderwerp is fotochemie en fotofysica van moleculen die een proton transfer reactie kunnen ondergaan in een ‘aangeslagen’ toestand. In zo’n toestand van hogere energie heeft het molecuul een andere elektronenverdeling gekregen waardoor zijn reactiviteit wordt veranderd. Een aangeslagen toestand kan bereikt worden door het molecuul van extra energie te voorzien, bijvoorbeeld in de vorm van licht. Als het molecuul zowel een proton donerende als een proton accepterende groep bevat kan de transfer intramoleculair zijn; in dat geval spreken we van ESIP^T, ‘excited-state internal proton transfer’. Zijn er dimeren aanwezig dan kan de proton transfer ook intermoleculair zijn, d.w.z. het proton wordt van het ene aan het andere molecuul overgedragen.

In hoofdstuk 2 wordt duidelijk gemaakt dat hoge resolutie fluorescentie en absorptie spectroscopie zeer geschikt zijn om proton transfer processen in de aangeslagen toestand te bestuderen. Voorbeelden van technieken waarbij een hoge resolutie kan worden bereikt in het golflengte domein en dus in energie zijn onder andere Shpol’skii spectroscopie, supersonische jet spectroscopie en matrix isolatie spectroscopie. Met behulp van deze technieken wordt de zogenaamde inhomogene verbreding van de spectrale banden gereduceerd, waardoor het spectrum veel scherpere pieken vertoont dan onder ‘normale’ omstandigheden. Door de homogene lijnbreedte te bestuderen kan – in gunstige gevallen – zelfs gedetailleerde kinetische informatie verkregen worden over extreem snelle proton transfer processen die binnen 10^{-12} seconde plaatsvinden.

In hoofdstuk 3 gaan we dieper in op één van de hoge resolutie technieken namelijk de Shpol’skii spectroscopie. Deze maakt gebruik van een kristallijnen matrix (meestal een *n*-alkaan) bij extreem lage temperatuur (gewoonlijk lager dan 20 K), liefst in combinatie met laser excitatie om hele scherpe spectra (hoge resolutie in energie) te verkrijgen van moleculen in de gecondenseerde fase. De methode is genoemd naar de Russische onderzoeker E.V. Shpol’skii die het hoge resolutie verschijnsel als eerste waarnam. De Shpol’skii spectra kunnen worden gebruikt voor de identificatie van mengsels van verbindingen (een groot probleem als deze heel erg op elkaar lijken) en voor gedetailleerde fotofysische studies. Een voorwaarde is wel dat de te onderzoeken moleculen fluoresceren en ‘passen’ in een kristallijnen matrix. Voorbeelden zijn de

vaak zeer kankerverwekkende polyaromatische koolwaterstoffen (PAK) die uitstekend passen en oplossen in een *n*-alkaan, maar ook voor veel PAK-derivaten en andere stoffen is de methode geschikt.

Shpol'skii spectroscopie wordt voornamelijk gebruikt in de fluorescentie en de fosforescentie spectroscopie. In dit proefschrift komt echter uitgebreid aan de orde dat ook in absorptie scherpe spectra verkregen kunnen worden. De moeilijkheid van Shpol'skii spectroscopie in de absorptie modus is de sneeuw-achtige kristallijne matrix waardoor veel licht verloren gaat door verstrooiing. Absorptie spectra leveren extra informatie op over zowel de fluorescerende moleculen als de niet-fluorescerende moleculen in het monster.

Twee nadelen van Shpol'skii spectroscopie zijn dat het niet altijd duidelijk is op voorhand welke matrix geschikt is en dat het afkoelen van het monster veel tijd kost. Dat verklaart wellicht waarom er op dit moment geen commercieel apparaat op de markt is. Wat betreft de tijd-factor is inmiddels grote vooruitgang geboekt. Er is een methode ontwikkeld waardoor er binnen enkele minuten een monster gemeten kan worden. Het monster wordt daartoe rechtstreeks in vloeibare helium gedoopt en met behulp van optische vezels wordt vervolgens een spectrum gemeten. Door deze techniek te combineren met directe monstervoorbehandelingsmethoden als extractie procedures en tevens gebruik te maken van tijdsopgeloste detectie kunnen individuele stoffen in complexe mengsel zowel geïdentificeerd als gekwantificeerd worden.

In hoofdstuk 4 wordt de exceptionele fotofysica beschreven van het molecuul 2-butylamino-6-methyl-4-nitropyridine-*N*-oxide (2B6M). Dit molecuul kan zowel intra- als intermoleculaire proton transfer reacties ondergaan in de elektronisch aangeslagen toestand. De technieken waarmee dit molecuul is bestudeerd zijn fluorescentie en absorptie spectroscopie in de vloeibare fase, Shpol'skii spectroscopie (zowel absorptie als fluorescentie) in de bevroren vaste fase, en absorptie spectroscopie van de aangeslagen toestanden (zogenaamde 'transient absorption') in de vloeibare fase.

In een niet-polair oplosmiddel bestaat 2B6M als een monomeer; dimeren of andere associaten spelen geen rol. Bij excitatie oftewel het aanslaan van het molecuul in de eerste of een hogere elektronische toestand, is zowel normale als tautomere emissie waar te nemen. Met tautomere emissie wordt de emissie van het molecuul na de proton transfer bedoeld. Dit is dus een molecuul met een andere structuur dan de oorspronkelijke 2B6M. Het leeft slechts een hele kleine fractie van een seconde en vervolgens, na de proton-terug reactie, ontstaat het oorspronkelijke molecuul weer.

De resultaten waren verrassend: er is een substantieel verschil tussen de relatieve intensiteiten van respectievelijk de excitatie en de absorptie spectra. Dit betekent dat de regel van Kasha-Vavilov niet volledig opgaat voor 2B6M. In hoofdstuk 4.1 en hoofdstuk 4.3 wordt met behulp van een kinetisch schema weergegeven welke processen een rol spelen.

In hoofdstuk 4.2 wordt beschreven dat dimeren van 2B6M wel een rol gaan spelen bij hele lage temperaturen. Uit een analyse met behulp van Shpol'skii spectroscopie (bij 5 K) blijkt namelijk dat er drie species bestaan: het monomeer, een dimeer waarbij de moleculen een complex vormen door een dubbele waterstofbrug en nog een dimeer waarbij de moleculen een complex vormen door een interactie tussen π -orbitalen. De eerste twee species geven scherpe spectra en passen dus goed in de kristallijnen matrix. Het derde species geeft alleen breed-bandige emissie, waaruit blijkt dat de betreffende complexen niet goed in de matrix passen. Verder blijkt uit de resultaten dat de proton transfer reactie nog steeds actief is zelfs onder cryogene omstandigheden in de rigide matrix. Indicaties van een dubbele proton transfer zijn bij het dimeer niet gevonden.

In hoofdstuk 4.3 worden de absorptiespectra van de aangeslagen toestanden van 2B6M in een apolaire omgeving (vloeibare fase) beschreven. Deze techniek maakt gebruik van zeer korte laserpulsen en hoge tijdsresolutie waardoor de verschillende toestanden van het molecuul direct na excitatie kunnen worden waargenomen. Op grond van de resultaten in combinatie met de eerder beschreven resultaten in hoofdstuk 4.1 is een completer kinetisch energieschema gemaakt waarin alle processen die na excitatie plaatsvinden worden beschreven. De eerder getrokken conclusie dat de proton transfer reactie plaatsvindt vanaf een hogere aangeslagen toestand wordt bevestigd. Echter blijkt uit de resultaten dat dit geen hogere elektronische toestand is, maar een zogenaamde "hete vibratie-toestand". Daarnaast blijkt dat ook een "donkere", niet-fluorescerende toestand een belangrijke rol speelt in de verschillende processen.

In hoofdstuk 5 wordt het fotochemische gedrag van pyrazolo[3,4-*b*]quinoline (PQ) beschreven. Dit molecuul bestaat zowel als monomeer en als dimeer in een apolair *n*-alkaan als oplosmiddel. Het monomeer-dimeer evenwicht is systematisch bestudeerd door de temperatuur en de concentratie te variëren. De ligging van het evenwicht is namelijk afhankelijk van deze parameters; bij een dalende temperatuur of grotere concentratie neemt de hoeveelheid dimeer verhoudingsgewijs toe. Ook de vaak

voorkomende protische verontreinigingen in *n*-alkaan oplosmiddelen (in zeer lage concentraties) waarmee PQ graag een complex vormt zijn op dezelfde wijze bestudeerd om uit te sluiten dat een complex met een verontreiniging wordt aangezien voor een dimeer. Uit de resultaten blijkt dat het dimeer niet fluoresceert. Echter bij 5 K in de kristallijne matrix waarbij het evenwicht volledig naar de dimeer-kant is geschoven (er bestaat alleen nog niet-fluorescerend dimeer) vindt er een onverwacht proces plaats bij bestraling van de moleculen. Shpol'skii spectra laten een langzaam toenemend hoge resolutie spectrum zien. Dit wijst op een fotochemische reactie, ondanks het feit dat de moleculen “vast” zitten in de kristallijne matrix bij een temperatuur van 5 K. Het fotochemische gedrag is vervolgens bestudeerd, gebruik makend van lage temperatuur absorptie en fluorescentie spectroscopie. Hierbij is ook de gedeutereerde vorm van PQ onderzocht om te kijken of een proton transfer reactie een rol speelt. Deuterium (“zwaar waterstof”) transfer is namelijk veel trager dan proton transfer vanwege de grotere massa. De uiteindelijke conclusie is dat bestraling leidt tot een moleculaire herschikking van de dimeren waardoor de interactie tussen de twee monomeren kleiner wordt. Het scherpe spectrum dat langzaam op komt zetten bij bestraling kan dus toegeschreven worden aan fluorescentie van het monomeer.